

⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 41 34 600 A 1

⑤ Int. Cl.⁵:
C 09 C 1/00

⑳ Aktenzeichen: P 41 34 600.9
㉑ Anmeldetag: 18. 10. 91
㉒ Offenlegungstag: 22. 4. 93

DE 41 34 600 A 1

㉑ Anmelder:
Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt, DE

㉒ Erfinder:
Bauer, Gerd, Dr., 8752 Kleinostheim, DE; Osterried,
Karl, Dr., 6110 Dieburg, DE; Schmidt, Christoph, Dr.,
6233 Kelkheim, DE; Vogt, Reiner, Dr., 6102
Pfungstadt, DE; Kniess, Bettina, 6109 Weiterstadt,
DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-AS 12 73 098
DE 37 31 174 A1
EP 2 40 952 A2
Patents Abstracts of Japan. 2- 32170 A, C-710,
Apr. 17, 1990, Vol.14, No.188;
2- 58578 A, C-719, May 17, 1990, Vol.14, No.232;
1-108267 A, C-621, July 24, 1989, Vol.13, No.328;

⑤④ Pigmente

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein plättchenförmiges Pigment mit
hohem Deckvermögen und hohem Glanz, bestehend aus
einer transparenten, anorganischen, plättchenförmigen Ma-
trix, in welche kleine Pigmentpartikel eingelagert sind und
welche zur Erzielung des Glanzes zumindest auf einer Seite
mit einer oder mehreren dünnen, transparenten oder semit-
transparenten reflektierenden Schichten aus Metall oder
Metalloxiden belegt ist, wobei das Verhältnis aus der Dicke
der Matrix und der Dicke einer Deckschicht zwischen 500
und 1 beträgt.

DE 41 34 600 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft plättchenförmige Pigmente mit hohem Deckvermögen und hohem Glanz.

Deckvermögen und Glanz sind bei plättchenförmigen Pigmenten oftmals nur schwer gleichzeitig in befriedigendem Ausmaß zu realisieren. So zeichnen sich etwa mit einer oder mehreren dünnen Metalloxidschichten belegte Mica-Substrate durch Interferenzfarben und einen hohen Glanz, gleichzeitig aber auch wegen des durchsichtigen Substrates durch eine hohe Transparenz und damit ein vergleichsweise geringes Deckvermögen aus. Das Deckvermögen kann durch Verwendung farbiger Metalloxidschichten aus z. B. Chromoxid oder Eisenoxid zwar verbessert werden, jedoch genügt auch das Deckvermögen derartiger Pigmente häufig nicht allen Anforderungen. Das Deckvermögen kann weiter erhöht werden, wenn relativ raue Metalloxidschichten abgeschieden werden: durch die erhöhte Zahl an Streuzentren nimmt das Deckvermögen zu, der Glanz jedoch ab.

Es ist weiter vorgeschlagen worden, anstelle durchsichtiger Mica-Substrate plättchenförmige Metallsubstrate zu verwenden, was zu Pigmenten mit sehr hohem Deckvermögen führt. Andererseits resultiert gleichzeitig ein sehr harter, metallischer Glanz, der oftmals ästhetisch nicht völlig befriedigt.

Es bestand somit ein erheblicher Bedarf an plättchenförmigen Pigmenten, welche sich durch einen hohen Glanz, ein hohes Deckvermögen sowie einen hohen ästhetischen Reiz auszeichnen und welche die Palette verfügbarer plättchenförmiger Pigmente erweitern und ergänzen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand in der Bereitstellung neuer Pigmente mit günstigen Eigenschaften, welche insbesondere diesen Anforderungen gerecht werden.

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe durch die Bereitstellung der erfindungsgemäßen plättchenförmigen Pigmente gelöst wird.

Gegenstand der Erfindung sind somit plättchenförmige Pigmente mit hohem Deckvermögen und hohem Glanz, bestehend aus einer transparenten, anorganischen, plättchenförmigen Matrix, in welche kleine Pigmentpartikel eingelagert sind und welche zur Erzielung des Glanzes zumindest auf einer Seite mit einer oder mehreren dünnen, transparenten oder semitransparenten reflektierenden Schichten aus Metall oder Metalloxiden belegt ist, wobei das Verhältnis aus der Dicke der Matrix und der Dicke der Deckschichten zwischen 500 und 1 beträgt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Pigmenten, wobei

- ein endloses Band mit einem dünnen Film einer Suspension, enthaltend die Pigmentpartikel und einen Precursor des Matrixmaterials, belegt wird,
- das mit dem flüssigen Film belegte Band dann zur Bildung eines festen Films durch eine Trocknstrecke geführt wird, mit Strahlung beaufschlagt wird und/oder mit Reagenzien zur Bildung eines festen Films versetzt wird,
- der erhaltene Film durch eine geeignete Vorrichtung vom Band getrennt wird und anschließend ggf. zerkleinert wird,
- die erhaltenen plättchenförmigen Matrixpartikel in Wasser suspendiert werden,
- zu der Suspension die wäßrige Lösung eines

oder mehrerer Metallsalze bei einem für die Abscheidung der jeweiligen Metalloxide bzw. -hydroxide geeigneten pH hinzugegeben wird,

- dieser Vorgang ggf. ein- oder mehrfach wiederholt wird und
- die beschichteten Matrixpartikel abgetrennt, gewaschen und ggf. gegläht werden.

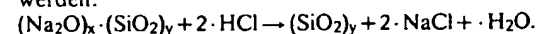
Gegenstand der Erfindung sind auch weitere abgewandelte Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente.

Die erfindungsgemäßen Pigmente basieren auf einer plättchenförmigen, durchsichtigen Matrix, in welche kleine Pigmentpartikel eingelagert sind. Die Matrix kann z. B. aus Siliziumdioxid, Silikaten, Bortrioxid, Boraten, Aluminiumoxid, Aluminaten oder anderen durchsichtigen, stabilen und zur Aufnahme von Pigmentpartikeln befähigten Materialien bestehen. Die plättchenförmigen Matrixpartikel haben typischerweise eine Dicke zwischen 0,1 und 5 µm und insbesondere zwischen 0,2 und 4,5 µm. Die Ausdehnung in den beiden anderen Dimensionen beträgt üblicherweise zwischen 1 und 250 µm und insbesondere zwischen 2 und 200 µm.

In die Matrix sind Pigmentpartikel, deren Abmessungen deutlich kleiner sind als die der Matrix, i. a. regellos eingelagert. Es handelt sich z. B. typischerweise um sphärische oder dreidimensional unregelmäßig geformte Partikel mit einer maximalen Ausdehnung von weniger als 3 µm und insbesondere von weniger als 2 µm, wobei noch kleinere Pigmente vielfach bevorzugt sind. Falls z. B. käufliche Pigmente verwendet werden und diese eine zu große Ausdehnung haben, werden sie vorzugsweise in einer Kugelmühle, in einer Sandmühle oder in einer ähnlichen Vorrichtung zerkleinert. Es können jedoch auch manchmal größere Pigmentpartikel verwendet werden, wobei jedoch die mittlere Größe der Pigmentpartikel in jedem Fall kleiner sein sollte als die mittlere Dicke der Matrix, um die Ausbildung glatter, dünner, glanz erzeugender Schichten zu ermöglichen. Der Begriff Pigmentpartikel ist hier weit zu verstehen und umfaßt Weiß-, Schwarz-, Bunt- sowie Leuchtpigmente.

Als Pigmentpartikel werden vorzugsweise stabile anorganische Pigmente verwendet, welche mit den Precursor-Materialien der Matrix bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente nicht reagieren.

Ein besonders bevorzugtes Precursor-Material ist z. B. Wasserglas, in welchem die einzulagernden Pigmentpartikel dispergiert werden. Die Dispersion wird dann in einer dünnen Schicht auf ein endloses Band aus z. B. Polyester oder anderen Materialien aufgebracht und anschließend bei erhöhten Temperaturen von typischerweise 80-150°C getrocknet. Das beschichtete Band wird anschließend durch einen Behälter mit einer verdünnten Mineralsäure wie z. B. HCl geführt, wodurch die Na⁺-Ionen der Wasserglasmatrix ausgewaschen werden:



Anschließend wird das beschichtete endlose Band durch ein Wasserbad geführt und der aus SiO₂ mit eingelagerten Pigmentpartikeln bestehende Film wird bei Raumtemperatur oder auch bei höheren Temperaturen von z. B. 50—300°C und insbesondere zwischen 90 und 150°C getrocknet. Der getrocknete Film wird anschließend mit einer geeigneten Vorrichtung vom Band abgelöst. Es wird jedoch häufig beobachtet, daß sich der Film bereits bei der Behandlung mit einer verdünnten Mineralsäure teilweise von dem Band löst; in diesem Fall

erfolgen der Wasch- und der Trocknungsschritt dann vorzugsweise nach der vollständigen Ablösung des Films von dem Band. Die Filmteile werden anschließend gegebenenfalls gegläht, gemahlen und klassiert.

Die einzelnen Verfahrensparameter (Konzentration der Mineralsäure, Trocknungstemperatur, ggf. Glüh-temperatur und weitere Parameter) werden so ausgewählt, daß die eingelagerten Pigmentpartikel den Herstellungsprozeß unzersetzt überstehen.

Neben dem besonders bevorzugten Wasserglas können auch weitere Materialien zur Herstellung der Matrix verwendet werden. Andere bevorzugte Precursor-Materialien der Matrix sind z. B. Aluminiumhydroxid, Borsäure oder wäßrige Aluminat- oder Boratlösungen. Weiterhin können auch wäßrige Metalloxi-sole, deren Herstellung z. B. in DE 41 05 235 beschrieben ist, als Precursor-Material verwendet werden.

Geeignete anorganische Pigmentpartikel sind z. B. Weißpigmente wie z. B. Titandioxid, Bariumsulfat oder Zinkoxid, Schwarzpigmente wie z. B. Magnetit oder Pigmentruß und auch Buntpigmente wie z. B. Eisen- oder Chromoxid, Mischphasenoxide wie z. B. $(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Sb})\text{O}_2$, CoAl_2O_4 , $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$, weiter Sulfide wie z. B. CdS und andere anorganische Buntpigmente. Besonders bevorzugt sind auch anorganische Leuchtpigmente wie z. B. fluoreszierendes silberdotiertes Zinkoxid oder phosphoreszierendes kupferdotiertes Zinksulfid.

Neben anorganischen Pigmentpartikeln können auch organische Pigmentpartikel verwendet werden, wobei insbesondere temperaturstabile organische Pigmentpartikel bevorzugt sind. Vielfach können die Herstellungsbedingungen der erfindungsgemäßen Pigmente z. B. durch Verringerung der Trocknungs- und ggf. Glüh-temperatur bei gleichzeitiger Erhöhung der Trocknungs- oder Glüh-dauer oder auch durch andere Maßnahmen so variiert werden, daß auch weniger stabile organische Pigmentpartikel eingesetzt werden können. Daneben wird häufig beobachtet, daß die Stabilität der organischen Pigmentpartikel durch die Einlagerung in die Matrix erhöht wird.

Als organische Pigmentpartikel werden z. B. vorzugsweise verwendet: Phthalocyanine, Verlackungsprodukte von basischen Farbstoffen mit Heteropolysäuren, Anthrachinone, Phenazine, Phenoxazine, Diketopyrrolo-pyrrole oder Perylene.

Die hier aufgezählten Pigmentpartikel sind ebenso wie Verfahren zu ihrer Herstellung bekannt (s. z. B. H. Kittel, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1960, G. Benzig, Pigmente für Anstrichmittel, Expert Verlag 1988) und sie sind in der Regel auch kommerziell erhältlich. Dabei sind diese Pigmentpartikel jedoch nur beispielhaft zu verstehen, und sie sollen die Erfindung lediglich erläutern, ohne sie in irgendeiner Weise zu begrenzen. Neben den explizit genannten Pigmentpartikeln kann eine Vielzahl weiterer Pigmentpartikel verwendet werden.

In vielen Fällen ist es vorteilhaft, zur besseren Dispergierung der Pigmentpartikel in der Precursorlösung noch Netzmittel zuzusetzen, z. B. nichtionische oder ionische handelsübliche Typen. So sind z. B. Polyäthylen- und Polypropylen-glykole gut geeignet. Weder der Typ noch die Menge des zugesetzten Netzmittels sind kritisch, aber i. a. liegt der Anteil des Netzmittels maximal bei 2 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion.

Die mit eingelagerten Pigmentpartikeln versehenen, plättchenförmigen Matrixpartikel sind mit einer oder mehreren dünnen, transparenten oder semitransparen-ten, reflektierenden Schicht aus Metall oder Metalloxi-

den belegt, welche zur Glanzerzeugung dienen.

Bevorzugt sind erfindungsgemäß Pigmente, deren Matrix auf einer Seite mit einer dünnen, halbdurchlässigen Metallschicht überzogen ist. Die Metallschicht weist typischerweise eine Dicke zwischen 5 und 25 nm und insbesondere zwischen 5 und 15 nm auf und besteht z. B. aus Al, Cr, Ag, Au, Cu oder auch anderen Metallen. Die Metallschicht ist sehr glatt und reflektiert spiegelnd — je nach ihrer Dicke — einen größeren oder kleineren Teil des auffallenden Lichts. Das restliche Licht tritt in die Matrix ein und wird — ggf. unter Absorption, wenn es sich um Absorptionspigmentpartikel handelt — teilweise durchgelassen und teilweise an den eingelagerten Pigmentpartikeln gestreut. Wenn die erfindungsgemäßen Pigmente z. B. als Bestandteil einer Lackformulierung auf eine Oberfläche aufgebracht werden, ordnen sie sich aufgrund ihrer plättchenförmigen Struktur mehr oder weniger parallel zueinander in übereinanderliegenden Schichten an, und das aus höher liegenden Pigmenten austretende Licht wird an darunter liegenden Pigmenten — wie eben beschrieben — reflektiert, absorbiert, gestreut und durchgelassen. Der durch die beschriebene spezielle Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Pigmente hervorgerufene Gesamteffekt ist somit ein in einem weiten Bereich variabler, hoher Glanz in Kombination mit der Farbe der eingelagerten Pigmente und einem hohen Deckvermögen, welches auf die Reflexion an der Metalldeckschicht und der Streuung an den eingelagerten Pigmentpartikeln zurückzuführen ist. Die Pigmente können zur Verstärkung des Glanzes auch auf beiden Seiten mit einer dünnen, halbdurchlässigen Metallschicht versehen sein, was besonders bevorzugt ist.

In einer anderen speziellen Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Pigmente ist die mit Pigmentpartikeln versehene Matrix mit einer dünnen glatten Metalloxi- schicht versehen, wobei der Brechungsindex der Metalloxi- schicht größer ist als der Brechungsindex des Matrixmaterials. Geeignete Metalloxide sind z. B. Titandio- xid, Zirkondioxid, Zinkdioxid, Eisenoxid und/oder weitere hochbrechende Metalloxide. Die Metalloxi- schicht, deren Dicke typischerweise zwischen 20 und 250 nm beträgt, wirkt als Interferenz- bzw. als Glanzschicht und zusätzlich ggf. als Absorptionsschicht, wenn das Metall- oxid gefärbt ist. Der Interferenz- bzw. Glanzeffekt kommt dadurch zustande, daß Licht an den Grenzflächen umgebendes Medium/Metalloxi- schicht und Metalloxi- schicht/Matrixoberfläche teilweise spiegelnd reflektiert wird, wobei die reflektierten Strahlen miteinander interferieren und bei entsprechender Dicke der Metalloxi- schichten Interferenzfarben erzeugen. Dabei handelt es sich wie schon bei den mit einer Metallschicht belegten Matrixpartikeln um einen Multiteilcheneffekt, da das von verschiedenen, parallel ausgerichteten Teilchen reflektierte Licht miteinander interferiert. Der nicht reflektierte Teil des Lichts tritt wiederum in die Matrix ein und wird dort — wie beschrieben — teilweise durchgelassen und teilweise gestreut. Man hält ein glän- zendes und hochdeckendes Pigment, das eine blickwin- kelabhängige Interferenzfarbe und die nicht blickwin- kelabhängige Farbe der eingelagerten Absorptionspig- mentpartikel aufweist, wobei letztere ggf. durch die Ab- sorptionsfarbe der Metalloxi- schicht modifiziert sein kann. Zur Verstärkung des Effekts können auch hier beide Seiten des Pigments mit einer Metalloxi- schicht belegt sein, was besonders bevorzugt ist.

Die Erfindung umfaßt außer den beiden beschriebe- nen speziellen Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen

Pigmente auch solche mit komplizierterem Aufbau. So können die Pigmente zur Erzielung besonderer Farbefekte oder spezieller funktioneller Eigenschaften mit einer oder mehreren weiteren Metalloxidschichten bedeckt sein. Als Beispiel sei angeführt, daß die Pigmente zur Erhöhung der Stabilität in Emailen und Glasuren mit einer zusätzlichen Deckschicht aus Zinn- oder Cerdioxid versehen sind wie dies in DE 35 35 818 beschrieben ist. Weiterhin kann eine zusätzliche Metalloxidschicht aus z. B. mit Antimonoxid dotiertem Zinnoxid (DE 38 42 330) oder anderen elektrisch leitfähigen Deckschichten den erfindungsgemäßen Pigmenten eine elektrische Leitfähigkeit verleihen. Ein spezieller optischer Effekt kann z. B. erzielt werden, wenn eine nicht gefärbte Metalloxidschicht mit einer gefärbten Metalloxidschicht kombiniert wird, wie dies z. B. in US 30 87 828 vorgeschlagen wird. Erfindungsgemäße Pigmente mit nicht mehr als 2 Metalloxidschichten sind i. a. bevorzugt.

Zum Schutz hydrolyseempfindlicher Metallschichten aus z. B. Al können z. B. polymere Schutzschichten etwa aus Polyethylen, Polyacrylaten oder anderen Materialien aufgebracht werden. Weiterhin können Metallschichten auch mit Metalloxidschichten zur Erzielung besonderer Effekte kombiniert werden; so kann etwa eine Schichtfolge Metall/Metalloxid/Metall auf der Matrixoberfläche wie eine besonders effektive Interferenzschicht wirken, wobei die Dicke der Metalloxidschicht die optische Wegdifferenz zwischen den an den Metallschichten reflektierten Strahlen und damit die Interferenzfarbe bestimmt.

Erfindungsgemäße Pigmente mit einem relativ einfachen Aufbau von nicht mehr als 2 Schichten auf jeder Seite sind i. a. bevorzugt. Bevorzugt sind weitere nur einseitig beschichtete Matrixpartikel; ganz besonders bevorzugt sind die oben ausführlich beschriebenen sehr einfachen erfindungsgemäßen Pigmente mit nur einer Metall- bzw. Metalloxidschicht auf beiden oder nur auf einer Seite der Matrixpartikel.

Die Dicke der Deckschichten kann in einem weiten Bereich variieren. So liegt die Dicke von halbdurchlässigen Metallschichten typischerweise zwischen 5 und 25 nm, während die Dicke von Metalloxidschichten in der Regel zwischen 20 und 300 nm beträgt. Polymer-schutzschichten sind in der Regel nicht dicker als 50 nm. Das Verhältnis aus der Dicke der Matrix zur Dicke auf einer Seite des erfindungsgemäßen Pigmentes aufgetragenen Schichten liegt vorzugsweise zwischen 1 und 500 und insbesondere zwischen 2 und 250.

Das Deckvermögen und — bei gefärbten Pigmentpartikeln — die beobachtungswinkelunabhängige Absorptionsfarbe der erfindungsgemäßen Pigmente kann in einem weiteren Bereich durch die Konzentration der eingelagerten Pigmentpartikel variiert werden. Der auf das Volumen der Matrix bezogene Volumenanteil der eingelagerten Pigmentpartikel liegt typischerweise zwischen 0,5 und 30% und insbesondere zwischen 2 und 20%. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Pigmente mit Weiß- oder Schwarzpigmenten, wobei hier insbesondere Titandioxid- bzw. Rußpartikel verwendet werden.

Die Farbe von Pigmenten, welche eingelagerte Rußpartikel enthalten, kann je nach der Konzentration der Rußpartikel z. B. von altweiß über hellgrau, metallfarbig, dunkelgrau bis hin zu schwarz reichen. Besonders interessant sind metallfarbige und insbesondere aluminiumfarbige Pigmente. Da diesen Pigmenten durch die nachfolgende Beschichtung mit dünnen transparenten

Metalloxidschichten aus z. B. Titan-, Zirkonium-, Zinn- oder Zinkoxid Glanz verliehen wird, können sie plättchenförmige Metallpigmente z. B. in Wasserlackformulierungen ersetzen, wo Metallpigmente und insbesondere Aluminiumpigmente wegen der Korrosionsprobleme (Wasserstoffentwicklung) nur mit Schutzschichten z. B. aus organischen Polymeren eingesetzt werden können. Darüberhinaus kommt es auch bei korrosionsgeschützten Metallpigmenten oftmals zu Problemen, da die organische Schutzschicht z. B. durch andere Zusätze in der Lackformulierung wie z. B. Perlglanzpigmente mechanisch verletzt ("angeritzt") werden kann. Die erfindungsgemäßen, metallfarbigen, glänzenden Pigmente, welche Ruß eingelagert in eine transparente Matrix enthalten, sind chemisch und mechanisch außerordentlich stabil und sie sind von hoher Brillanz und von hohem ästhetischen Reiz und sie sind daher besonders als Ersatz metallischer Pigmente bei verschiedensten Anwendungen und insbesondere in Wasserlacken geeignet.

Bevorzugt sind weiter auch erfindungsgemäße Pigmente mit einem oder mehreren organischen oder anorganischen und insbesondere anorganischen Buntpigmenten; besonders bevorzugt verwendet werden Eisenoxide, Chromoxide, Cobaltoxid und farbige Spinelle wie z. B. Kobaltaluminiumoxid.

Ein besonders hoher Glanz wird in der Regel bei Verwendung von Metallschichten erhalten, aber auch mit Metalloxidschichten können ästhetisch eindrucksvolle Glanzeffekte erzielt werden. Auch im Hinblick auf den erzielbaren Glanz können die erfindungsgemäßen Pigmente somit in einem weiten Bereich im Hinblick auf die jeweilige Anwendung optimiert werden.

Der ästhetische Gesamteindruck der erfindungsgemäßen Pigmente kann ggf. durch einen Interferenzeffekt unterstrichen und abgerundet werden, wie dies oben beschrieben worden ist. Bei den erfindungsgemäßen Pigmenten handelt es sich somit um optische Systeme mit einer hervorragenden Kombination optischer Eigenschaften, deren relative Ausprägung zudem im Hinblick auf die jeweilige Anwendung in einem weiten Bereich variiert und optimiert werden kann. Dabei kann diese Optimierung von einem Fachmann auf der Basis der vorliegenden Beschreibung routinemäßig durchgeführt werden, ohne daß es einer erfinderischen Tätigkeit bedürfte.

Die erfindungsgemäßen Pigmente stellen somit eine erhebliche Bereicherung der Palette technisch verwendbarer Pigmente dar, und ihnen kommt eine erhebliche wirtschaftliche Bedeutung zu.

Die Herstellung der plättchenförmigen Matrixpartikel erfolgt in einem kontinuierlichen Bandverfahren, welches zunächst an Hand der schematischen Skizze in Fig. 1 erläutert werden soll. Das endlose Band (1), welches über ein Rollensystem (2) geführt wird, durchläuft einen oder ggf. mehrere Behälter (3), die mit einer Reaktionslösung, enthaltend eine ggf. mit weiteren Zusätzen versehene Suspension der Pigmentpartikel in dem Precursor des Matrixmaterials, befüllt sind. Auf dem Band (1) haftet nach dem Passieren des Behälters (3) ein dünner Film, der in der nachfolgenden Trockenstrecke (4) getrocknet wird. Der getrocknete Film wird von der Ablösevorrichtung (5) vom Band gelöst und ggf. mechanisch zerkleinert und gesiebt, bis Matrixpartikel mit der gewünschten Größe und Größenverteilung erhalten werden. Die Matrixpartikel werden anschließend in Wasser suspendiert, und es wird eine wäßrige Lösung eines oder mehrerer Metallsalze bei einem für die Abscheidung der jeweiligen Metalloxide- bzw. -hydroxide

geeigneten pH zugegeben, wobei der Abscheidungs-pH i.ä. vorteilhaft konstant gehalten wird.

Dieses sehr einfache Herstellungsverfahren, bei dem erfindungsgemäße Pigmente mit einer oder mehreren Metalloxidschichten erhalten werden, kann in verschiedener Weise modifiziert werden. So ist es z. B. möglich, daß auf dem Endlosband vor der Aufbringung des Matrixmaterials eine "release layer" aus z. B. PVA, Silikon oder anderen Materialien abgeschieden wird; das Ablösen des Matrixfilms erfolgt in diesem Fall nicht mechanisch durch eine Ablösevorrichtung, sondern chemisch, indem der getrocknete Film durch einen mit einem geeigneten Lösemittel gefüllten Behälter geführt wird. Es ist auch möglich, daß der getrocknete Film auf ein 2. Band oder etwa eine Rolle, welche mit dem 1. Band (1) in Kontakt steht, übertragen wird. Das 2. Band bzw. die Rolle oder eine ähnliche Vorrichtung ist mit einem Haftmittel beschichtet, welches den Film vom ersten Band (1) abzieht. Die Ablösung des Films vom 2. Band bzw. von der Rolle kann dann dadurch erfolgen, daß das 2. Band bzw. die Rolle mit geeignetem Lösungsmittel für das Haftmittel beaufschlagt wird.

Metaldeckschichten können z. B. in einer PVD-Zone (6) aufgebracht werden. Zur Gewährleistung eines kontinuierlichen Bandverfahrens wird das Band in diesem Falle vorzugsweise durch hintereinander geschaltete Vakuumkammern geführt, welche differentiell bepumpt werden. Die Metallabscheidung erfolgt dann in der Regel durch Aufdampfen, Aufputtern oder Plasmapolymerisation in der innersten Kammer, welche das beste Vakuum aufweist.

Weiterhin kann die Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens auch mit einer Reaktionszone (7) versehen sein, in der mit Hilfe von CVD z. B. Metalloxidschichten erzeugt werden. Weiterhin ist es z. B. auch möglich, daß der auf dem Band transportierte Matrixfilm bzw. eine Deckschicht des Films mit Reagentien besprüht oder aber z. B. zur Einleitung einer Polymerisationsreaktion mit UV-Strahlung beaufschlagt wird, wenn die Deckschicht aus polymerisationsfähigen Monomeren, Oligomeren und/oder Präpolymeren besteht; letztere Reaktion ist z. B. von Bedeutung, wenn eine Al-Deckschicht mit einem schützenden Polymerfilm überzogen werden soll.

Die Reihenfolge der zu durchlaufenden Stationen ist natürlich variabel und hängt von der Struktur des aufzubauenden Pigments ab. So wird bei einem durch CVD zweiseitig beschichteten Pigment zunächst auf das ggf. mit einer release-layer versehene Band eine Metall- bzw. Metalloxidschicht aufgebracht, ehe die Matrixschicht mit den eingelagerten Pigmenten erzeugt wird. Dagegen wird bei einer naßchemischen Beschichtung immer eine zweiseitige Beschichtung erhalten, so daß die naßchemische Beschichtung aus verfahrensökonomischen Gründen oftmals bevorzugt ist.

Die Bandgeschwindigkeit kann variiert werden, so daß z. B. bei CVD unterschiedliche, wohl definierte Schichtdicken erzeugt werden können; der gleiche Effekt kann häufig auch dadurch erzielt werden, daß das Band mehrfach umläuft und dabei die betreffende Station — bei Desaktivierung der übrigen Stationen — mehrfach passiert.

Kontinuierliche Bandverfahren sind z. B. bekannt aus DE 12 73 098 oder EP 02 40 952.

Als endloses Band (1) können z. B. dünne Metallbänder z. B. aus Aluminium, Edelstahl o. dgl. verwendet werden. Die Metallbänder weisen eine hohe Flexibilität und Stabilität auf und können zur Erhöhung der Ober-

flächengüte nach herkömmlichen Verfahren poliert werden. Weiterhin können vorteilhaft auch Kunststoffbänder aus z. B. Polyester oder anderen Materialien verwendet werden.

Je nach Herstellungsverfahren und Komplexität des herzustellenden Pigments werden ein oder mehrere Behälter (3) verwendet, welche z. B. aus Glas, Teflon oder anderen inerten Materialien gefertigt sind. Nach Passieren eines Behälters haftet auf dem Band bzw. auf der darauf bereits erzeugten Struktur ein entsprechender Film, dessen Dicke von mehreren Faktoren beeinflusst wird und insbesondere abhängt von der Vorlaufgeschwindigkeit des Bandes, vom Ablaufwinkel, von der Güte der Oberfläche des Bandes, von der Zähigkeit und/oder Konzentration der aufgetragenen Lösung bzw. des Sols oder der Suspension und auch noch von weiteren Faktoren. Es ist natürlich auch möglich, daß der Film durch eine Abstreifvorrichtung (8) auf eine definierte Dicke gebracht wird.

Der jeweils erzeugte Film kann in der Trockenstrecke getrocknet werden und es können — wie bereits erwähnt — in der PVD-Zone (6) und in der Reaktionszone (7) insbesondere dünne Deckschichten aus Metall oder auch Metalloxiden erzeugt werden. Es ist auch möglich — wenn auch nicht bevorzugt — die erfindungsgemäßen Pigmente ausschließlich in den Zonen (4), (6) und (7) zu erzeugen, wobei dann ganz auf die Beschichtungsbehälter (3) verzichtet wird. Zur Erzeugung des Matrixfilms wird dabei z. B. eine Suspension der Pigmentpartikel in Wasserglas auf das Band gesprüht und anschließend getrocknet.

Nach Aufbringung der gewünschten optischen Struktur wird der Film mechanisch oder chemisch, d. h. durch Auflösen der release-layer, vom Band getrennt. Eine mechanische Ablösevorrichtung kann z. B. aus einer Kunststoff- oder Metallschneide bestehen, welche sehr nah an die Oberfläche des Bandes herangefahren wird. Weiterhin ist es auch möglich, den festen Film dadurch abzutrennen, daß das beschichtete Band in einem spitzen Winkel über eine Rolle geführt wird, dem zwar das flexible Band, nicht jedoch der feste Film folgen kann. Welche Ablösemethode zweckmäßigerweise gewählt wird, hängt ab von den Eigenschaften der erzeugten optischen Struktur und von Eigenschaften der benutzten Vorrichtung wie z. B. dem Bandmaterial etc.; die Verwendung eines chemischen Ablöseverfahrens ist i.ä. bevorzugt.

Bei der Ablösung zerbricht der Film in der Regel bereits in kleinere Fragmente, die in der Regel jedoch durch schonendes Vermahlen z. B. unter Wasser weiter zerkleinert werden müssen, bis die gewünschten Teilchengrößen erreicht sind. Die erhaltenen Pigmente werden dann anschließend üblicherweise durch Sieben, durch Windsichten oder auch durch weitere Verfahren in Fraktionen mit definierter Teilchengrößenverteilung aufgeteilt.

Wie bereits erwähnt, kann dem beschriebenen Bandverfahren ein naßchemischer Reaktionsschritt nachgeschaltet werden, bei dem die dort erzeugten plättchenförmigen Partikel in Wasser suspendiert werden, und durch Zugabe einer oder mehrerer Metallsalzlösungen bei einem für die Abscheidung der jeweiligen Metalloxide bzw. -hydroxide geeigneten pH mit einer glatten Metalloxid bzw. -hydroxiddeckschicht überzogen werden. Es können auch Mischoxid- bzw. Hydroxidschichten und auch mehrere Deckschichten nacheinander abgeschieden werden. Dieser nachfolgende naßchemische Reaktionsschritt ist an sich bekannt und z. B. beschrie-

ben in DE 19 59 998, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 355, DE 32 11 602 oder DE 32 35 017.

Die im folgenden angegebenen Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen.

Beispiel 1

In einer Perl-Mühle ("Red Devil") werden 500 ml einer 3%igen Dispersion von TiO_2 -Partikeln (P 25, Handelsprodukt von Degussa, Hanau; Teilchengröße der TiO_2 -Partikel 10–25 nm) in Wasserglas (Natrium-Wasserglas DAB 6, Handelsprodukt von E. Merck, Darmstadt; Verdünnungsverhältnis mit Wasser 1:2,5) hergestellt. Zur besseren Dispergierbarkeit werden 0,5 Gew.-% eines Netzmittels (Emulgin EP 2, Handelsprodukt von Henkel, Düsseldorf) zugesetzt.

Die zur Herstellung des Pigments benutzte Vorrichtung ist in Fig. 2 gezeigt. Auf ein endloses Polyesterband (1) (Melinex 329, Handelsprodukt von ICI, Breite 125 mm, Dicke 125 μm) wird die oben angegebene Dispersion aus einem Behälter (3) als Film aufgebracht, wobei die Filmdicke durch die variable Blende (2) eingestellt wird und etwa 10 μm beträgt.

Der Film wird anschließend (4) mit heißer Luft und durch IR-Bestrahlung getrocknet. Danach wird der Film durch ein Bad (5) geführt, welches 2 n HCl enthält. Der Film löst sich im Bad (5) bereits teilweise vom Band (1) und wird mit einer Plastikabstreifvorrichtung (6) vollständig abgelöst.

Die plättchenförmigen Filmbruchstücke werden mit Wasser gewaschen, abfiltriert und bei 120°C 4 Stunden lang getrocknet. Anschließend werden die trockenen Bruchstücke 1 Stunde lang bei 850°C gegläht, in einer Kugelmühle vorsichtig zermahlen und klassiert. Die erhaltenen weißen Matrixplättchen weisen eine sehr gleichmäßige Dicke von etwa 1 μm und eine glatte Oberfläche auf.

100 g der Fraktion mit einer Teilchengröße zwischen 20–40 μm werden in 2,5 l vollentsalztem Wasser suspendiert und nach dem in DE 25 22 572, Beispiel 1 beschriebenen Verfahren mit TiO_2 in der Rutilform belegt, wobei die Schichtdicke etwa 80 nm beträgt. Man erhält ein hochdeckendes, weißes Pigment mit einem silbernen Glanz.

Patentansprüche

1. Plättchenförmiges Pigment mit hohem Deckvermögen und hohem Glanz, bestehend aus einer transparenten, anorganischen, plättchenförmigen Matrix, in welche kleine Pigmentpartikel eingelagert sind und welche zur Erzielung des Glanzes zumindest auf einer Seite mit einer oder mehreren dünnen, transparenten oder semitransparenten reflektierenden Schichten aus Metall oder Metalloxiden belegt ist, wobei das Verhältnis aus der Dicke der Matrix und der Dicke einer Deckschicht zwischen 500 und 1 beträgt.

2. Pigment nach Anspruch 1, enthaltend als Pigmentpartikel Weiß-, Schwarz-, Bunt- oder fluoreszierende Pigmente.

3. Pigment nach einem der Ansprüche 1–2, worin die transparente anorganische Matrix aus SiO_2 , Silikat, B_2O_3 , Borat, Al_2O_3 oder Aluminat besteht.

4. Pigment nach einem der Ansprüche 1–3, enthaltend mindestens eine als Glanz- bzw. Interferenz-

schicht ausgebildete dünne Metalloxidschicht.

5. Pigment nach einem der Ansprüche 1–3, enthaltend mindestens eine als Glanzschicht ausgebildete Metallschicht aus Al, Cr, Ag, Cu und/oder Au.

6. Verfahren zur Herstellung von Pigmenten nach einem der Ansprüche 1–5, wobei

– ein endloses Band mit einem dünnen Film, enthaltend eine Suspension der Pigmentpartikel in einem Precursor des Matrixmaterials, belegt wird,

– das mit dem flüssigen Film belegte Band dann zur Bildung eines festen Films durch eine Trockenstrecke geführt wird, mit Strahlung beaufschlagt wird und/oder mit Reagenzien zur Bildung eines festen Films versetzt wird,

– der erhaltene Film durch eine geeignete Vorrichtung vom Band getrennt wird und anschließend ggf. zerkleinert wird,

– die erhaltenen plättchenförmigen Matrixpartikel in Wasser suspendiert werden,

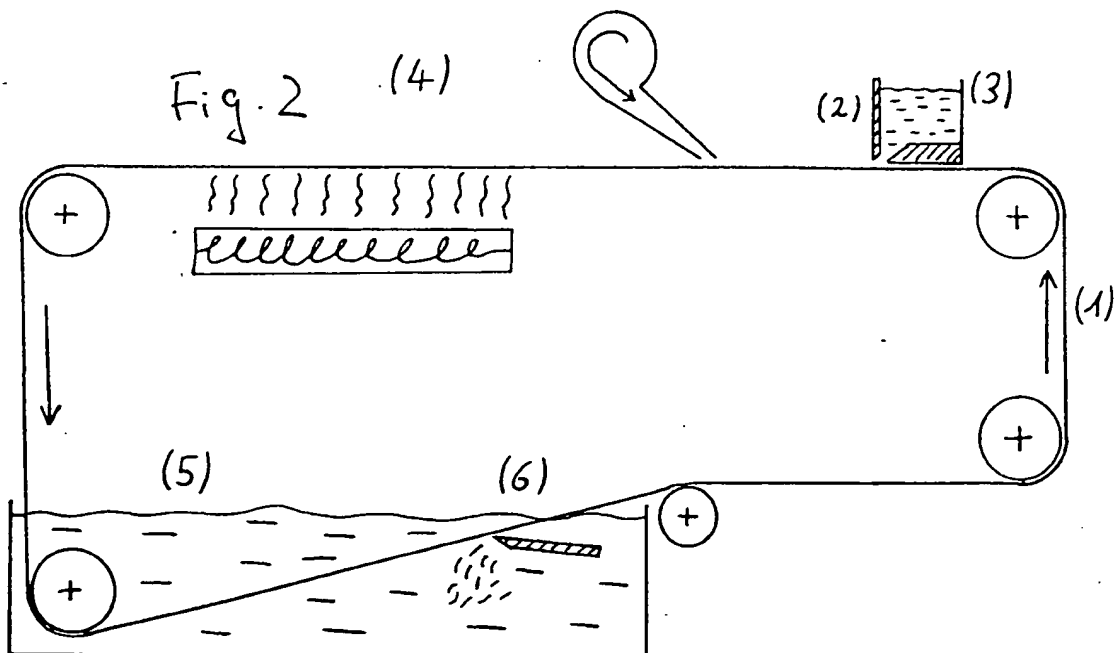
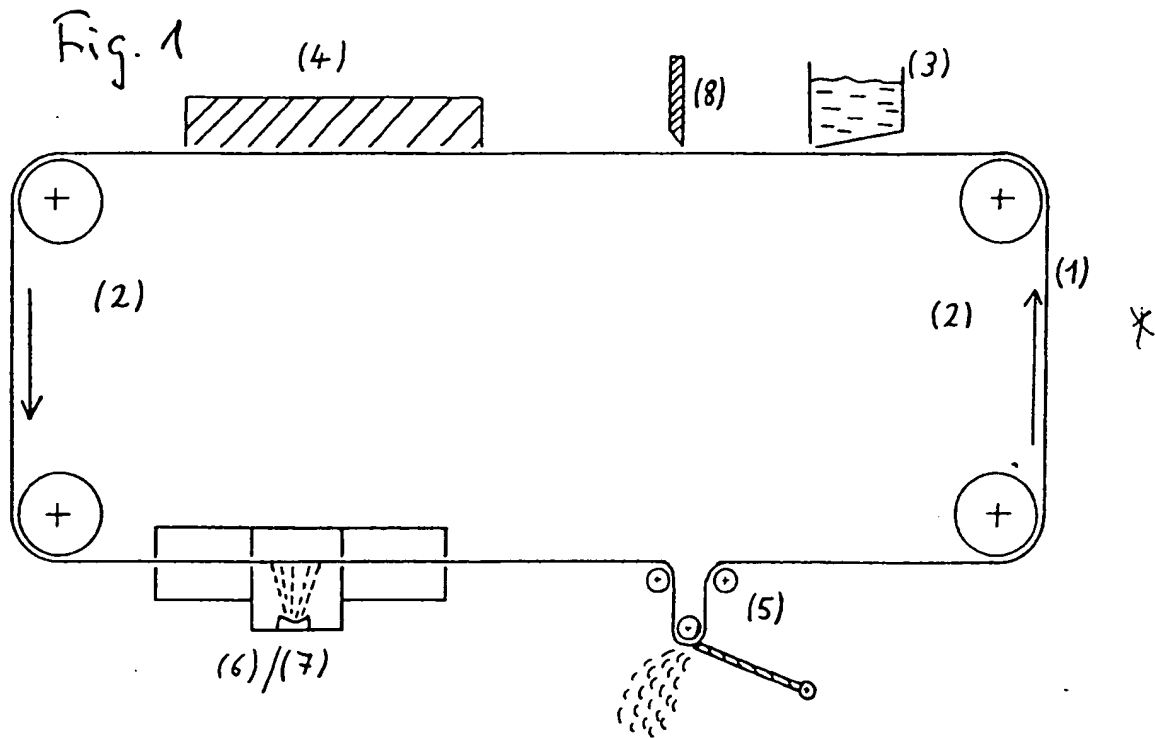
– zu der Suspension die wäßrige Lösung eines oder mehrerer Metallsalze bei einem für die Abscheidung der jeweiligen Metallsalzoxyde bzw. -hydroxyde geeignete pH hinzugegeben wird,

– dieser Vorgang ggf. ein- oder mehrfach wiederholt wird und

– die beschichteten Matrixpartikel abgetrennt, gewaschen und ggf. gegläht werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**